

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-044240

(43)Date of publication of application : 15.02.2000

(51)Int.Cl.

C01G 23/00

C01G 29/00

(21)Application number : 10-216026

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 30.07.1998

(72)Inventor : YAMADA NAOKI
MASUKO TETSUSHI
ONozAWA KAZUHISA

(54) BISMUTH TITANATE FERROELECTRIC FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To facilitate feed to a CVD apparatus, to lower the temp. of a substrate and film formation temp. and to enhance electrical characteristics by using an ether-contg. alkoxide compd. of bismuth as a source of bismuth.

SOLUTION: The objective bismuth titanate ferroelectric film is formed using a bismuth compd. represented by the formula as a starting material. In the formula, R₁ is H or 1-3C alkyl, R₂ is 1-3C alkyl and (n) is an integer of 1-3, preferably R₁ and R₂ are each methyl and (n) is 1. The bismuth compd. is easily handled in a CVD apparatus, is fed to a film formation chamber at an easily controllable feed rate and enables film formation at a relatively low temp. of ≤500° C. In the production of the ferroelectric film, the source of bismuth and a source of titanium are preferably fed in such a way that the molar ratio of Bi to Ti ranges from 0.33 to 2.33.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

フロントページの続き

(72)発明者 小野沢 和久
東京都荒川区東尾久 8 丁目 4 番 1 号 旭電
化工業株式会社内

F ターム(参考) 4G047 CA05 CB04 CC02 CD02
4G048 AA01 AB01 AC02 AD02 AD10
AE05 AE08

また、 $^1\text{H-NMR}$ (重クロロホルム中: δ 値) を測定したところ、次のピークを検出した。

・ 1. 1356 ppm, 1. 1514 ppm: d, 9H

・ 3. 0205 ppm: s, 9H

・ 3. 1004 ppm, 3. 1138 ppm: d, 6H

・ 4. 8224 ppm: s, 3H

【0022】本発明のチタン酸ビスマス強誘電体膜を成膜するためには、CVD材料として、本発明に係る上記一般式(I)で表されるビスマス化合物をビスマス源とし、公知のチタニウム化合物をチタン源として用いる。これら公知のチタニウム化合物の中でも、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラターシャリーブトキシドなどのチタニウムのアルコキシド化合物、ジピバロイルメタナトチタニウムオキシド、ピバロイルイソプロピオニルメタナトチタニウムオキシド、ジイソプロピオニルメタナトチタニウムオキシド、1-(2'-メトキシエトキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナトチタニウムオキシドなどの β -ジケトンチタニウム錯体化合物、(DPM) $_2$ Ti(Oi-Pr) $_2$ 、(DPM) $_2$ Ti(Ot-Bu) $_2$ などの β -ジケトンチタニウム錯体のアルコキシド化合物、(DPM) $_2$ Ti[-OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ O-]、(DPM) $_2$ Ti[-OCH $_2$ C(CH $_3$) $_2$ CH $_2$ O-]、(DPM) $_2$ Ti[-OCH $_2$ C(CH $_3$)CH $_2$ O-]、(DPM) $_2$ Ti[-OCH(CH $_3$)CH $_2$ CH(CH $_3$)O-]、(DPM) $_2$ Ti[-OC(CH $_3$) $_2$ CH $_2$ CH(CH $_3$)O-]などの β -ジケトンチタニウム錯体のグリコシド化合物などが好ましく用いられる。(上記式中、DPMはジピバロイルメタンを示し、i-Prはイソプロピル基を示し、t-Buは第三ブチル基を示す。)特に、チタニウムのアルコキシド、 β -ジケトンチタニウム錯体のアルコキシドもしくはグリコシドが好ましい。

【0023】本発明のチタン酸ビスマス強誘電体膜を製造する際のビスマス源とチタン源との供給比は、ビスマス(Bi)とチタン(Ti)との組成比[Bi/Ti] (モル比)が好ましくは0.33~2.33となるように設定されるのが望ましい。

【0024】本発明のチタン酸ビスマス強誘電体膜(成膜後)中のビスマスとチタンの組成比[Bi/Ti] (モル比)は、好ましくは1.1~1.5である。

【0025】本発明のチタン酸ビスマス強誘電体膜は、大容量メモリーや不揮発性メモリー、光導波路素子など

の用途に用いられ、特にCVD法に適したものである。

【0026】本発明のチタン酸ビスマス強誘電体膜をCVD法により成膜する際の該CVD法としては、例えば、熱CVD、プラズマCVD、光CVDなどの方法を挙げることができるが、一般にCVD装置に採用されるCVD法であれば特に制限を受けない。

【0027】また、本発明のチタン酸ビスマス強誘電体膜は、CVD法以外に、スパッタ法、塗布液をスピコートなどで塗って焼成するMOD法(塗布熱分解法)、ゾルゲル法などによっても成膜できる。

【0028】

【実施例】以下、実施例をもって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例によって何ら制限を受けるものではない。

【0029】(実施例)熱CVD装置の内圧を5 Torrに調整し、熱分解炉にはPt/SiO $_2$ /Si基板を置き、基板温度を300℃に調整した。ビスマス源として、前記化合物No. 1 20gを原料容器に充填し、この容器を60℃に調整して試料を液体とした。続いてこの容器にアルゴンガスを導入し、蒸発した化合物No. 1を同伴させ、原料ガスとした。また、チタン源として、チタニウムテトライソプロポキシド 20gを原料容器に充填し、この容器を30℃に調整した。アルゴンガスをを用いて昇華したチタニウムテトライソプロポキシドを同伴させ、原料ガスとした。

【0030】化合物No. 1の同伴ガス(アルゴン)の流量を60ml/min、チタニウムテトライソプロポキシドの同伴ガスの流量を40ml/minとして、これら2種のガスを成膜室へと導き、基板上に原料を堆積させた後、酸素とアルゴンの混合ガス雰囲気下、490℃で30分結晶化処理を行った。

【0031】基板を取り出し、生成した薄膜のX線回折分析を行ったところ、Bi $_4$ Ti $_3$ O $_{12}$ であることが確認された。また、生成した薄膜を溶解してICP分析を行い、ビスマス/チタン比を測定したところ、1.32であった。

【0032】

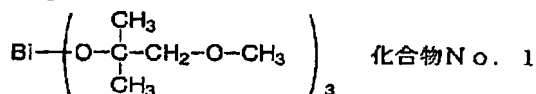
【発明の効果】本発明のチタン酸ビスマス強誘電体膜は、主としてCVD法により成膜されるもので、この際、ビスマス源として、ビスマスのエーテル含有アルコキシド化合物を用いることにより、該化合物が常温またはわずかな加温により液体であるため、CVD装置への供給が容易である上、成膜時の基板温度および加熱成膜処理温度を従来のCVD材料を用いた場合より下げることができ、かつ膜組成および結晶構造の最適化による電気的特性が改善されたものである。

ビスマス化合物は、CVD装置内での取り扱いおよび成膜室への供給速度のコントロールが容易であり、かつ500℃以下の比較的低温の条件で成膜することのできるCVD原料となりうるものである。

【0011】本発明のチタン酸ビスマス強誘電体膜の原料として用いられる上記一般式(I)で表されるビスマス化合物の具体例としては、下記【化3】～【化6】に示す化合物No. 1～4等が挙げられる。ただし、本発明は以下の例示化合物により何ら限定されるものではない。

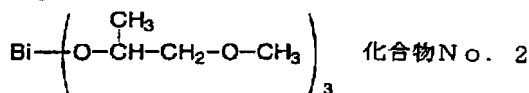
【0012】

【化3】



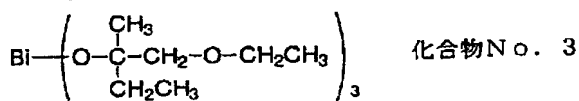
【0013】

【化4】



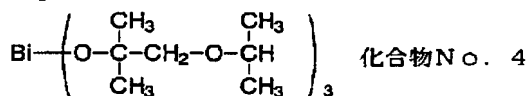
【0014】

【化5】



【0015】

【化6】



【0016】上記一般式(I)で表されるビスマス化合物のうち、R₁ および R₂ がともにメチル基で、nが1である化合物が好ましい。

【0017】本発明に係る上記一般式(I)で表されるビスマス化合物の製造は、例えば次の合成例のようにして行うことができる。

【0018】合成例1(化合物No. 1の合成例)

1 Lの遮光丸底フラスコに、1-メトキシ-2-メチル-2-プロパノール30.0 g、ナトリウム5.52 g および乾燥THF100 mlを仕込んだ後、60℃で5時間攪拌し、ナトリウムが消失したことを確認した。次に、フラスコ内を氷温まで冷却し、乾燥THF350 mlおよび塩化ビスマス25.24 gを加えた。再び加熱してTHFの還流下で30時間攪拌した。減圧してTHFを留去した後、ヘキサン800 mlを加え、加温して残留物を溶解した。濾過して不溶物を除き、濾液を脱溶媒して、粗結晶32.6 g(収率78.6%)を得た。この粗結晶を減圧蒸留(0.08 torr、バス温度135～144℃)し、白色固体24.0 g(収率57.50

9%)を得た。

【0019】得られた結晶について、ICPによるビスマス含有量、NMR、融点および蒸気圧を測定した。それらの結果を以下に示す。

(1) ICP

硝酸に溶解してサンプルを用いてICPを測定したところ、ビスマス含有量40.3%(理論含有量40.3%)であった。

(2) NMR

¹³C-NMR(重クロロホルム中:δ値)を測定したところ、次のピークを検出した。

- ・30.319 ppm
- ・58.431 ppm
- ・72.204 ppm
- ・83.820 ppm

また、¹H-NMR(重クロロホルム中:δ値)を測定したところ、次のピークを検出した。

- ・1.1173 ppm:s, 18H
- ・3.1724 ppm:s, 6H
- ・3.2780 ppm:s, 9H

(3) 融点および蒸気圧

- ・融点 : 49℃
- ・蒸気圧: 99℃/0.1 Torr
- 107℃/0.2 Torr
- 112℃/0.3 Torr
- 115℃/0.4 Torr

【0020】合成例2(化合物No. 2の合成例)

200 mlの遮光丸底フラスコに、塩化ビスマス6.31 gに乾燥ベンゼン50 mlを加えて攪拌しながら、1-メトキシ-2-プロパノール40 mlにナトリウム1.38 g溶解してできる溶液を室温で滴下した。次に、60℃で30時間攪拌し、乾燥ベンゼン40 mlを追加して60℃で濾過を行った。濾液を脱溶媒して淡褐色液体を得た後、減圧蒸留(約0.1 torr、バス温度150℃)し、透明粘稠液体8.25 g(収率86.6%)を得た。

【0021】得られた結晶について、ICPによるビスマス含有量、NMRを測定した。それらの結果を以下に示す。

(1) ICP

硝酸に溶解してサンプルを用いてICPを測定したところ、ビスマス含有量43.7%(理論含有量43.9%)であった。

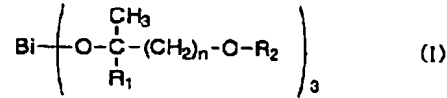
(2) NMR

¹³C-NMR(重クロロホルム中:δ値)を測定したところ、次のピークを検出した。

- ・23.787 ppm
- ・58.431 ppm
- ・67.029 ppm
- ・82.109 ppm

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記【化 1】の一般式 (I) で表されるビスマス化合物を原料として用いてなることを特徴とする



(式中、 R_1 は水素原子または炭素原子数 1～3 のアルキル基を表し、 R_2 は炭素原子数 1～3 のアルキル基を表し、 n は 1～3 の整数を表す。)

【請求項 2】 上記一般式 (I) において、 R_1 および R_2 がともにメチル基で、 n が 1 であることを特徴とする請求項 1 のチタン酸ビスマス強誘電体膜。

【請求項 3】 チタン源の化合物として、チタニウムのアルコキシド、または β -ジケトンチタニウム錯体のアルコキシドもしくはグリコキシドを用いてなることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のチタン酸ビスマス強誘電体膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、主として化学気相成長法 (CVD 法) を利用して形成する、チタン酸ビスマス強誘電体膜のビスマス源となるビスマス化合物からつくられるチタン酸ビスマス強誘電体膜に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 大容量メモリーや不揮発性メモリー、光導波路素子などへの応用として、チタン酸ビスマス強誘電体膜の開発が盛んに行われ、特に CVD 法に適したビスマス源となる化合物の開発が期待されている。

【0003】 従来のビスマス源として用いられていた化合物は比較的耐熱性が高く、分解温度が高いため、これらの化合物を用いて薄膜をつくるためには基板温度を 500℃ 以上にする必要があったが、半導体材料の生産性向上の観点から、できるだけ低温で強誘電体膜を形成できる材料が求められていた。

【0004】 一方、チタン源の化合物は 300℃ 以下で分解が起こるため、これまで用いられてきたビスマス源とともにチタン酸ビスマスの成膜を行った場合には、両者の分解温度の違いから、薄膜形成プロセスにおけるビスマス/チタン比のコントロールが困難であった。

【0005】 さらに、トリフェニルビスマスやトリ (オートルイル) ビスマスなどのビスマス源では、成膜時に

るチタン酸ビスマス強誘電体膜。

【化 1】

必要な酸素原子を分子内に持たないため、これらのビスマス源を用いる場合には、酸素含有ガスなどの酸素源を共存させる必要があった。しかしながら、酸素含有ガスを共存させた場合には他の材料の分解析出に悪影響を及ぼす欠点があった。また、特開平 9-67197 号公報などに提案されているビスマスのアルコキシド化合物のように、分子内に酸素原子を持った構造のビスマス化合物では、上記酸素源の問題は解決されている。しかしながら、これらの化合物は高融点の固体であり、CVD 法による成膜の際、該化合物をアルゴンガスなどのキャリアにより昇華同伴させて成膜室へ送る方法を取る必要があるが、固体を昇華同伴させて使用する場合は、表面積の変化などにより試料の供給量が変化するために、厳密な供給量の制御が困難であった。

【0006】 従って、本発明の目的は、比較的融点が高く、室温で液体またはわずかな加温で液化し取り扱い易く、また昇華ではなく蒸発によって気化が可能で、成膜室への原料の供給量の制御が容易であり、さらに、熱安定性や分解速度が特に CVD 原料に好適なビスマス化合物を用いてなるチタン酸ビスマス強誘電体膜を提供することにある。

【0007】

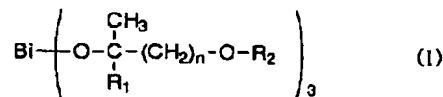
【課題を解決するための手段】 本発明者等は、検討を重ねた結果、原料として、エーテル基含有アルコキシド化合物としたビスマス化合物を用いてなるチタン酸ビスマス強誘電体膜が、上記目的を達成することを知見した。

【0008】 本発明は、上記知見に基づきなされたもので、下記【化 2】 (前記【化 1】と同じ) の一般式

(I) で表されるビスマス化合物を原料として用いてなることを特徴とするチタン酸ビスマス強誘電体膜を提供するものである。

【0009】

【化 2】



(式中、 R_1 は水素原子または炭素原子数 1～3 のアルキル基を表し、 R_2 は炭素原子数 1～3 のアルキル基を表し、 n は 1～3 の整数を表す。)

【0010】

【発明の実施の形態】 以下、本発明のチタン酸ビスマス

強誘電体膜について詳細に説明する。本発明のチタン酸ビスマス強誘電体膜に係る上記一般式 (I) で表される

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-44240

(P2000-44240A)

(43) 公開日 平成12年2月15日 (2000.2.15)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

C 0 1 G 23/00

C 0 1 G 23/00

C 4 G 0 4 7

29/00

29/00

4 G 0 4 8

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-216026

(22) 出願日

平成10年7月30日 (1998.7.30)

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 山田 直樹

東京都荒川区東尾久8丁目4番1号 旭電
化工業株式会社内

(72) 発明者 増子 哲史

東京都荒川区東尾久8丁目4番1号 旭電
化工業株式会社内

(74) 代理人 100076532

弁理士 羽鳥 修

最終頁に続く

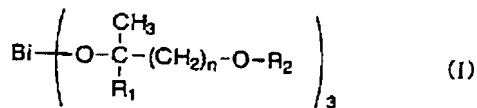
(54) 【発明の名称】 チタン酸ビスマス強誘電体膜

(57) 【要約】

【課題】 比較的融点が低く、室温で液体またはわずかな加温で液化し取り扱い易く、また昇華ではなく蒸発によって気化が可能で、成膜室への原料の供給量の制御が容易であり、さらに、熱安定性や分解速度が特にCVD原料に好適なビスマス化合物を用いてなるチタン酸ビスマス強誘電体膜を提供すること。

【解決手段】 本発明のチタン酸ビスマス強誘電体膜は、下記【化1】の一般式(I)で表されるビスマス化合物を原料として用いてなるものである。

【化1】



(式中、R₁は水素原子または炭素原子数1~3のアルキル基を表し、R₂は炭素原子数1~3のアルキル基を表し、nは1~3の整数を表す。)